

46379

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :  
Takashi FUJII et al. :  
Serial No.: *not yet received* :  
Filed: *herewith* :  
For: PROCESS FOR PRODUCING COLD FIELD- :  
EMISSION CATHODES :

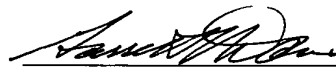
**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of Japanese Application No. 2003-049195, filed February 26, 2003, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Garrett V. Davis  
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.  
1300 19<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-9076

Dated: February 24, 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月26日

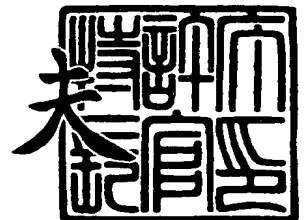
出願番号  
Application Number: 特願2003-049195  
[ST. 10/C]: [JP2003-049195]

出願人  
Applicant(s): 三菱瓦斯化学株式会社

2004年 1月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3002668

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-007

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 藤井 尊

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

    【氏名】 染谷 昌男

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

    【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電界放出型冷陰極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する工程と、電極基板表面に導電性バインダーをパターン形成させる工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜の表面と該導電性バインダーの表面とを接着する工程と、必要に応じて該導電性バインダーを硬化させる工程と、該配向性カーボンナノチューブ膜のうち該導電性バインダーと接着した部分のみを作製した基板から剥離することを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 2】 基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する工程が、単独では触媒作用を持たない元素あるいは化合物を被覆し他の触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させた成長用基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該成長用基板表面上に該成長用基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を成長させることを特徴とする、請求項 1 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 3】 単独では触媒作用を持たない元素あるいは化合物がアルミニウムまたはゲルマニウム、あるいはそれらの酸化物であることを特徴とする請求項 2 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 4】 単独では触媒作用を持たない元素あるいは化合物を被覆する方法が、真空蒸着法、電析法、あるいはスパッタリング法であることを特徴とする請求項 2 ～ 3 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 5】 単独では触媒作用を持たない元素あるいは化合物を被覆する方法が、ゾルゲル法であることを特徴とする請求項 2 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 6】 触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持する方法が、含浸法、浸漬法、あるいはゾルゲル法であることを特徴とする、請求項 2 ～ 5 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 7】 炭素化合物が、飽和炭化水素化合物、不飽和炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、含酸素炭化水素化合物からなる群から選ばれる 1 種あるいは

2 種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 2 ～ 6 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 8】請求項 1 に記載の基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する工程が、請求項 2 ～ 7 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜を成長させる工程、その表面を変形可能なシートに接着し、配向性カーボンナノチューブ膜を成長用基板から剥離する工程から成ることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 9】請求項 8 に記載の変形可能なシートが、接着性樹脂、熱硬化性樹脂、水性樹脂からなる単独または多層構造のシートであることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 10】請求項 8 に記載の基板表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製する工程が、配向性カーボンナノチューブ膜の表面と変形可能なシートの表面とを接触させて、乾燥、圧着、加熱、あるいは熱圧着を施して接触面を接着させることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 11】請求項 1 ～ 10 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法において、配向性カーボンナノチューブ膜を構成するカーボンナノチューブの外径が 10 nm 以下であることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 12】請求項 1 ～ 11 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法において、導電性バインダーが導電性ペーストであることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 13】請求項 12 に記載の導電性ペーストが、導電性銀ペースト、導電性金ペースト、導電性カーボンペースト、あるいは導電性銅ペーストであることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 14】請求項 1 ～ 13 に記載の電界放出型冷陰極の製造方法において、導電性バインダーが低融点金属であることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 15】請求項 14 に記載の低融点金属が、インジウム、スズ、鉛、亜鉛、銅、あるいは、これら金属の 2 種以上の合金であることを特徴とする、電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 16】電極基板が、絶縁性の板の表面に予め導電性の回路を形成させた板であることを特徴とする、請求項 1～15 記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 17】電極基板表面に導電性バインダーをパターン形成させる工程が、導電性の回路に導電性バインダーを付着させることを特徴とする、請求項 1～16 記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項 18】配向性カーボンナノチューブ膜の表面と導電性バインダーの表面とを接着する工程が、該配向性カーボンナノチューブ膜の表面と該導電性バインダーの表面とを接触させて、乾燥、圧着、加熱、あるいは熱圧着を施して接触面を接着させることを特徴とする、請求項 1～17 記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、均一な形状の配向性カーボンナノチューブ（以下、CNT）膜を電極上にパターン形成させることにより、低電圧で均一な強度の電界電子放出が得られる、冷陰極の製造に関する。本技術は例えばフィールド・エミッション・ディスプレイ（以下、FED）などの薄型画像表示装置に応用できる。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

CNTは、1991年に飯島澄男氏によって発見されたもので（非特許文献1参照）、一般的な形状は、直径0.5～100nm、長さ1～100μmであり、非常に細長い中空のチューブ状の炭素材料である。近年、CNTは電界電子放出型の電子源としての応用において期待されている。電界電子放出型の電子源が並んだ電極には負の電圧がかかり、さらに熱を放出しないため、冷陰極と呼ばれる。特に、FEDなどの画像表示装置の電子源としてCNTを用いる場合は、一本のCNTからでは電子放出量が不足なため、多数本が必要である。さらに、FEDの各画素を光らせる固有の電子源が必要なため、各々の電子源を絶縁させて制御回路に通電させる必要がある。

## 【0003】

CNTを用いた電界電子放出型冷陰極の製造には様々な方法が知られており、別途調製したCNTを電極に付着させる方法と、電極に直接CNTを成長させる方法とがある。別途調製したCNTを電極に付着させる方法としては、CNTを導電性ペーストと混ぜ、スクリーン印刷で電極にパターン形成する方法（例えば、特許文献1参照。）、CNTを溶剤やバインダーと混ぜ、滴下、塗布、または噴霧させることによって電極上にCNT層を形成する方法（例えば、特許文献2参照。）、CNTを溶剤やバインダーと混ぜ、金属メッシュを通して電極上に押し出す方法（例えば、非特許文献2参照。）、CNT懸濁液をフィルターに通すことでフィルター表面にCNT層を形成させ、該CNT層を電極に転写する方法（例えば、非特許文献3参照。）、などが挙げられる。

## 【0004】

上述の非特許文献3に類する転写法としては、電界電子放出型冷陰極の製造方法には触れていないが、基板上に配向性のあるCNT膜を成長させ、該配向性CNT膜を第二の基板に転写する方法も開示されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、この方法で電界電子放出型冷陰極の製造を試みても、電極基板表面と配向性CNT膜の表面とを他の材料の介在なしに直接接着しなければならず、電極基板の材質として極端に制限される。さらに、上述したFEDの電界電子放出型冷陰極とするためには、該配向性CNT膜をパターン形成させ、各々を絶縁させて制御回路に通電させる必要があるが、この方法は該電極基板表面の全面を該配向性CNT膜の表面に接着するため、パターン形成ができないという欠点がある。また、電極に直接CNTを成長させる方法としては、電極基板表面の所定の位置に触媒を付着させCVDを行うことで、電極に垂直配向したCNTを成長させる方法がある（例えば、特許文献4、5参照。）。

## 【0005】

【特許文献1】特開平11-260249号公報

【特許文献2】特開2000-340098号公報

【特許文献3】WO 00/73204号明細書

【特許文献4】WO 00/30141号明細書

【特許文献5】特開 2001-15077号公報

【非特許文献1】S.Iijima, "Helical microtubules of graphite carbon", Nature, 354, p56-58 (1991)

【非特許文献2】W.B.Choiら他10名, "Fully sealed high-brightness carbon-nanotube field-emission display", Applied Physics Letters, 75, 20, p3129-3131 (1999)

【非特許文献3】W.A.de Heerら他2名, "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source", Science, 270, p1179-1180 (1995)

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

先述の特許文献1または2、あるいは非特許文献2のように、CNTを溶剤やバインダーと混ぜ、電極に付着させる方法は、電極とCNTとの密着力を強くし電氣的にも良く導通させるという方法ではある。しかしながらCNTのようなナノスケールの物質は他の流動性物質と混ぜようとしても凝集し易く、均一に混練させるのは難しい。CNTと他の流動性物質とが不均一に混ざったままの状態では電極に付着させると、電極上の各電子源に含まれるCNTの密度が一定でなく、また電子源の表面に凹凸が生じてしまうので画像表示装置としてはむらのある画像になってしまう。ここで、なるべく均一に混ざるように溶剤の比率を増やすという手段もあるが、電極に溶剤が残存すると、高真空中で電界電子放出を行う際の妨げとなるので、溶剤の使用は極力少なくすることが望ましい。

#### 【0007】

非特許文献3の転写方法では、バインダーを用いず、ろ過によって溶剤を除いている。しかしながら、この方法ではフィルター上のCNT膜を直に電極であるテフロンシートに付着させており、パターン形成には不向きである。また、電極とCNTとの密着力にも問題がある。

#### 【0008】

特許文献3の転写方法では、電極表面上にCNT層をパターン形成する方法が記されておらず、この方法も電界電子放出型冷陰極の製造には不向きである。

#### 【0009】



また、特許文献4あるいは5のように、電極基板上にCVDを施すことで、配向性CNT膜をパターン形成させる方法もあるが、これらの方法で用いられる電極基板は、高温の炭素析出条件下に曝されるため、電極基板の材質が強く制約されてしまう。すなわち、熱や化学反応に耐性がある電極基板に限定せざるを得ない。

#### 【0010】

ここで、電界電子放出型冷陰極を用いた画像表示装置を作動させるには、なるべく低電圧で、かつ均一な強度の電子放出をさせる方が有利である。そのため電界電子放出型冷陰極に用いられる多数本から成るCNT電子源の形状としては、電極に対して垂直方向に配向し高さが一定の膜を形成したものを単位とし、それらが互いに電氣的に絶縁されているものが好ましい。垂直配向していれば、多数本から成るCNT電子源の総和として垂直方向に最大の電子放出強度が得られる。各単位の表面の高さが一定で凹凸のない平滑な表面であれば、平面方向に対して均一な電子放出が得られる。また、電界電子放出の場合、CNTの先端と陽極との距離が近いほど電子を引き出す電圧を低くできる。そのため、各単位の電子源の高さが一定であれば、電子源の表面近くまで陽極を設置しても距離の均一性を保つことが可能で、同じ電子放出強度を得るのに引き出し電圧を低くできる。

#### 【0011】

本発明は上記に鑑み、多数本から成るCNTを電子源とした電界放出型冷陰極を製造する上で、垂直配向性があり表面が平滑で密度が均一のCNT膜を単位とした電子源を有し、各単位の高さが一定のまま互いに絶縁した状態でパターン形成することで、低電圧で均一な電子放出を可能とする、電界放出型冷陰極の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための手段として、本発明の電界放出型冷陰極の製造方法では、基板表面上に配向性のあるCNT膜を作製する工程と、電極基板表面に導電性バインダーをパターン形成させる工程と、該配向性CNT膜の表面と該導電性バインダーの表面とを接着する工程と、必要に応じて該導電性バインダーを硬

化させる工程と、該配向性CNT膜のうち該導電性バインダーと接着した部分のみを作製した基板から剥離することを特徴としている。尚、成長用基板表面上に配向性のあるCNT膜を成長させる工程に関しては、簡便な方法で大面積の配向性のあるCNT膜を作製する方法としては、本出願人が先に出願した特願2001-120357と特願2002-083044に準拠している。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。本実施形態における電界放出型冷陰極の製造方法は、基板表面上に配向性のあるCNT膜を作製する工程と、電極基板表面に導電性バインダーをパターン形成させる工程と、該配向性CNT膜の表面と該導電性バインダーの表面とを接着する工程と、必要に応じて該導電性バインダーを硬化させる工程と、該配向性CNT膜のうち該導電性バインダーと接着した部分のみを作製した基板から剥離する工程から成る。

#### 【0014】

基板表面上に配向性のあるCNT膜を作製する第一の工程としては、成長用の基板表面に配向性CNT膜を成長させる方法と、成長した配向性CNT膜の表面を変形可能なシートに接着し、配向性CNT膜を成長用基板から剥離することにより、該シート上に配向性CNT膜を作製する方法、の二通りがある。

#### 【0015】

まず、成長用の基板表面に配向性CNT膜を成長させる方法としては、単独では触媒作用を持たない元素あるいは化合物を被覆し他の触媒作用を持つ金属元素あるいはその化合物を担持させた基板を成長用基板として用い、炭素化合物を分解することにより、該成長用基板表面上に該基板と垂直方向に配向したCNT膜を成長させる。

#### 【0016】

ここで、単独では触媒作用を持たない元素あるいは化合物がアルミニウムまたはゲルマニウム、あるいはそれらの酸化物であることが好ましい。また、それら単独では触媒作用を持たない元素あるいは化合物を被覆する方法が、真空蒸着法、電析法、あるいはスパッタリング法であることが好ましい。また、より安価で大

面積に被覆できる方法としては、ゾルゲル法が好ましい。該成長用基板に触媒作用を持つ金属を担持させる方法としては、含浸法、浸漬法、あるいはゾルゲル法等の、一般的な金属担持方法で良く、容易にかつ均等に金属種を大面積の基板上に担持させる事ができる。金属種としては、Fe、Co、Ni、あるいはMo等の重金属が好ましい。

#### 【0017】

CNT膜を形成させる際に使用される炭素化合物は、適当な触媒の存在下で、CNTを生じさせるものなら何でも良く、例えば、メタン、エタン、プロパンなどの飽和炭素化合物、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの不飽和炭素化合物、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭素化合物、メタノール、エタノール、アセトンなどの含酸素炭素化合物などが良く、好ましくは、メタン、エチレン、プロピレン、アセチレンである。該炭素化合物の導入形態としては、ガス状のまま導入しても良いし、アルゴンのような不活性ガスと混合して導入しても良いし、あるいは不活性ガス中の飽和蒸気として導入しても良い。また、ナノチューブに組み込まれるホウ素、窒素などのヘテロ元素を含む化合物を混ぜることで、ヘテロ元素含有ナノチューブとすることも可能である。該炭素化合物の分解反応としては、熱分解が最も一般的で、好ましい反応温度は400～1100℃（より好ましくは500～700℃）、好ましい反応圧力は1kPa～1MPa（より好ましくは10～300kPa）である。

#### 【0018】

第一の工程の二番目の方法としては、上記の方法で成長用の基板表面に配向性CNT膜を成長させ、該配向性CNT膜の表面を変形可能なシートの表面と接触させ、乾燥、圧着、加熱、あるいは熱圧着を施して接触面を接着し、該配向性CNT膜を該成長用基板から剥離することにより、該シート上に配向性CNT膜を作製する。ここで使用するシートとしては、その表面に弱い粘着性があれば良く、接着性樹脂、熱硬化性樹脂、水溶性樹脂からなる単独または多層構造のシートであることが好ましい。

#### 【0019】

以上の第一の工程で作製した配向性CNT膜を構成するCNTの外径は10nm

以下で、電界電子放出に有利である。また、該配向性CNT膜の膜面は基板に対して平行で表面は平滑である。さらに、該配向性CNT膜の高さ、CNTの密度は一定である。

#### 【0020】

ここで、次の第二の工程で用いる導電性バインダーの表面すべてが、成長用の基板表面に成長した配向性CNT膜の表面に接触する場合は、上述した第一の工程の一番目の方法のみでよい。しかしながら、該成長用の基板は通常セラミックスや石英など変形不可能な材料を基材としている。ゆえに、第二の工程で用いる電極基板が湾曲するなどの形状の場合は、該導電性バインダーの表面すべてに第一の工程の一番目の方法で得られた該配向性CNT膜の表面を接触させることは難しい。これを補う手段として、第一の工程の二番目の方法で作製した、変形可能なシート上の配向性CNT膜を用いる。

#### 【0021】

次に、電極基板表面に導電性バインダーをパターン形成させる第二の工程において使用する導電性バインダーとしては、電極とCNTとを機械的に接着させて、さらに電氣的に通じさせる機能が必要である。また、電界放出型冷陰極は高真空下で電子を放出し、真空度が低下すると電子放出の機能も下がる。そのため、導電性バインダーとしては揮発成分を含まないものが好ましい。あるいは揮発成分を含んだとしても、電極とCNTとを接着させた後は、乾燥、加熱または洗浄等の方法によってなるべく除去することが望ましい。

#### 【0022】

ここで、上述の接着力と電気導電性、さらにはパターン形成をさせやすい流動性等を考えあわせると、導電性バインダーとしては導電性ペーストが好ましい。パターン形成法としてはスクリーン印刷法が最も簡便な方法である。導電性ペーストは通常、電気伝導性を担う導電性フィラーと接着性を担う高分子樹脂、流動性を担う揮発性溶剤とで構成されている。導電性フィラーに用いられる材質によって導電性ペーストが類別される。本発明には、金、銀、銅などの金属、あるいはカーボンの導電性ペーストが適している。

#### 【0023】

該導電性バインダーを用いる場合は、流動性がある状態で該電極基板表面にパターン形成を行い、第一の工程で作製した該配向性CNT膜の表面と接触させ、加熱によって該導電性バインダーを硬化させる。また、揮発成分を全く含まない導電性バインダーとして、低融点金属も用いられる。低融点金属としては、インジウム、スズ、鉛、亜鉛、銅、あるいは、これら金属の2種以上の合金であることが好ましい。

#### 【0024】

本実施形態において製造される電界放出型冷陰極をFEDのような画像表示装置の電子源として使用する場合、電極基板としては絶縁性の板の表面に予め導電性の回路を形成させた板を用いるのが好ましい。絶縁性の板としては大面積でも安価なガラスが好ましい。さらに、電極基板の表面上で、予め形成した回路の部分に導電性バインダーが付着するようにパターン形成させておけば、次の工程で配向性CNT膜を導電性バインダーに接着させるので、パターン形成した配向性CNT膜が各々の導電性の回路に通電させることができる。これに対し配向性CNT膜を電極基板に貼り付けた後で、パターン形成した各々の配向性CNT膜に通電するよう回路を形成する方法は非常に煩雑である。

#### 【0025】

最後の工程では、第一の工程で作製した配向性CNT膜を、第二の工程で表面に導電性バインダーをパターン形成させた電極基板上に貼り付ける。貼り付ける方法としては、該配向性CNT膜の膜面と該導電性バインダーの表面とを接触させて、乾燥、圧着、加熱、あるいは熱圧着を施して接触面を接着させた後、該配向性CNT膜を作製した基板から剥がすことで行う。配向性CNT膜は物理的に成長基板に乗っているだけなので膜面が導電性バインダーと接着した部分は簡単に剥離することができる。一方、膜面が導電性バインダーと接着しなかった部分は剥離せずに作製した基板に残るので、導電性バインダーがパターン形成された形そのままに配向性CNT膜を貼り付けることができる。

#### 【0026】

上述した方法で電極基板上にパターン形成した配向性CNT膜の膜面は、電極に対して平行で平滑である。また、該配向性CNT膜を構成するCNTの密度は

一定、外径は10 nm以下であり、電界電子放出に有利である。

#### 【0027】

以上、本発明の電界放出型冷陰極の製造方法によると、密度が均一で外径が細く垂直配向性のある多数本から成るCNTを電子源とした電界放出型冷陰極で、その電子源が互いに絶縁した状態でブロック状にパターン形成しており、各ブロックの表面が電極基板に対して平行で平滑であることから、低電圧で均一な電子放出を可能とする、電界放出型冷陰極の製造方法が提供できる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下に実施例をあげて本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

##### (実施例1)

##### [基板上に配向性CNT膜を成長させる工程]

シリカ25%、アルミナ75%の組成で、厚さ2 mm、一辺75 mmの角型シリカアルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは0.5  $\mu$ mであった。この基板を、濃度0.2 mol/lの硝酸コバルト水溶液に2時間浸漬した。基板を引き上げた後、400℃、3時間空気中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを1000 cm<sup>3</sup>/minで送風しながら管状炉を700℃まで昇温した。続いて、700℃に保持したまま、1000 cm<sup>3</sup>/minのアルゴンにプロピレンを300 cm<sup>3</sup>/minで混合させて管状炉内に送風した。プロピレン/アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。反応終了後、基板表面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察した結果、基板上側に厚さ100  $\mu$ mの配向性CNT膜が形成されたことが確認できた。厚さは一定で膜の表面は平滑である。また、この配向膜の透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行ったところ、配向膜を構成するCNTは、外径5~8 nm、5~7層程度の多層CNTであった。

#### 【0029】

[電極基板表面に導電性バインダーをパターン形成させる工程と、該配向性CNT膜を成長させた基板から該電極基板表面へ転写する工程]

厚さ2mm、一辺100mmの角型の銅板を準備した。スクリーン印刷を用いて、導電性銀ペーストを銅板の表面にパターン形成した。導電性銀ペーストは、図1に示すようなパターンで10 $\mu$ mの厚さに塗布した。次に、成長させた配向性CNT膜と導電性銀ペーストの表面とを接触させ、アルゴン雰囲気下で180℃まで加熱した。図2はこの様子を模式的に示した断面図である。冷却後、シリカアルミナ板を銅板から剥離すると、銅板の表面には導電性銀ペーストが塗布されていた場所にだけ、配向性CNT膜の配向性を保持して貼り付けることができた。この様子を図3に示す。各ブロックの配向膜の厚みは貼り付ける前と同じ100 $\mu$ m程度の厚さで一定であり、表面は平滑であった。このようにして、銅板表面上に配向性CNT膜をパターン形成させることができた。図4は本実施例によって作製した銅板を冷陰極として、電界電子放出測定を行った電極を断面から模式的に表したものである。測定は10<sup>-6</sup>Paの真空下で行った。図5は測定結果を記したもので、図4に示した電極間距離Lを横軸に、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>を取り出すことができた時の電圧を縦軸に示している。

### 【0030】

#### (実施例2)

図6(a)～(g)は本実施例に係る電界放出型冷陰極を製造する工程を示す具体例として、各工程を段階的に示す断面図である。まず、図6(a)に示すように、実施例1と同様な方法でシリカアルミナ板4上に高さ50 $\mu$ mの配向性CNT膜3を成長させる。次に図6(b)に示すように、配向性CNT膜3の表面と弱粘着性シート9の表面とを接触させ、プレス機で2Kg/cm<sup>2</sup>かけて圧着する。弱粘着性シート9を引っ張り、配向性CNT膜3をシリカアルミナ板4を剥離することにより、弱粘着性シート9の表面に配向性CNT膜3を作製した(図6(c))。別途、ガラス板10を準備し、表面に導電層11を形成する(図6(d))。次に、図6(e)に示すように、導電層表面に導電性カーボンペースト12を15 $\mu$ mの厚みにスクリーン印刷する。ここで、弱粘着性シート9上に作製した配向性CNT膜3の表面と印刷した導電性カーボンペースト12を図

6 (f) に示すように接触させ、アルゴン雰囲気下で 250℃まで加熱する。冷却後、図 6 (g) に示すように、導電性カーボンペースト 12 に接着した配向性 CNT 膜 3 を弱粘着性シート 9 から剥離することにより、電界放出型冷陰極を得る。

### 【0031】

(比較例 1)

まず、実施例 1 と同様にシリカアルミナ板上に配向性 CNT 膜を成長させた。次に、成長させた配向性 CNT 膜をシリカアルミナ板上からプラスチック製のヘラを使って剥離させた。ここで、剥離して得た CNT と導電性銀ペーストとトルエンを 1 : 8 : 1 の重量比で混合し丁寧に混練した。スクリーン印刷を用いて、得られた混合物を銅板の表面にパターン形成した。このようにして表面に混合物のパターンを印刷した銅板を、アルゴン雰囲気下で 180℃まで加熱し揮発成分を除いたが、各パターンの表面は凹凸が激しく、また銀粒子の中に配向性のない CNT が不均一に散在していた。図 7 は本比較例で得た銅板を冷陰極として実施例 1 と同様な電界電子放出測定を行った結果である。電極間距離  $L$  を横軸に、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  を取り出すことができた時の電圧を縦軸に示している。

### 【0032】

#### 【本発明の効果】

本発明の電界放出型冷陰極の製造方法によれば、外径が細く垂直配向性があり表面が平滑で密度が均一の多数本から成る CNT の膜を単位とした電子源を有し、各単位の表面が平滑で高さが一定のまま互いに絶縁した状態でパターン形成している、電界放出型冷陰極の製造が可能であり、低電圧で均一な輝度の平面画像表示装置を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 導電性銀ペーストをスクリーン印刷した銅板

【図 2】 導電性銀ペーストをスクリーン印刷した銅板と、シリカアルミナ板上に成長した配向性 CNT 膜の膜面とを接触させた模式図。

【図 3】 銅板上にパターン形成させた配向性 CNT 膜



【図 4】電界電子放出測定装置を示す断面図

【図 5】実施例 1 における電界電子放出特性を示すグラフ図

【図 6】実施例 2 における電界電子放出型冷陰極を製造する工程を示す断面図で、(a) ～ (g) は各工程を段階的に示している。

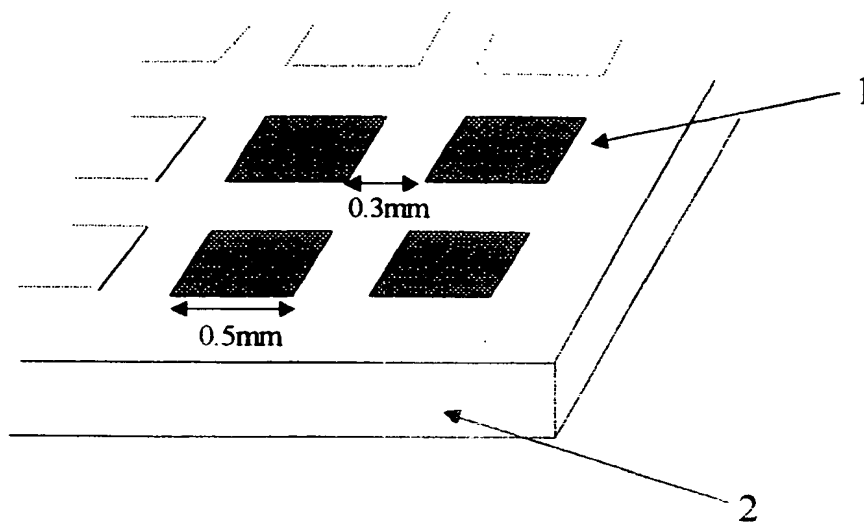
【図 7】比較例 1 における電界電子放出特性を示すグラフ図

【符号の説明】

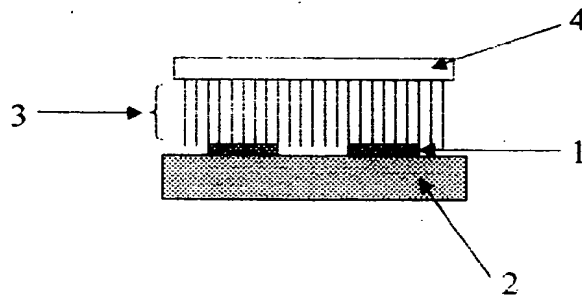
- 1：導電性銀ペースト
- 2：銅板
- 3：配向性CNT膜
- 4：シリカアルミナ板
- 5：陰極銅板
- 6：陽極銅板
- 7：電流計
- 8：直流電源
- 9：弱粘着性シート
- 10：ガラス板
- 11：導電層
- 12：導電性カーボンペースト
- L：陰極と陽極との距離

【書類名】 図面

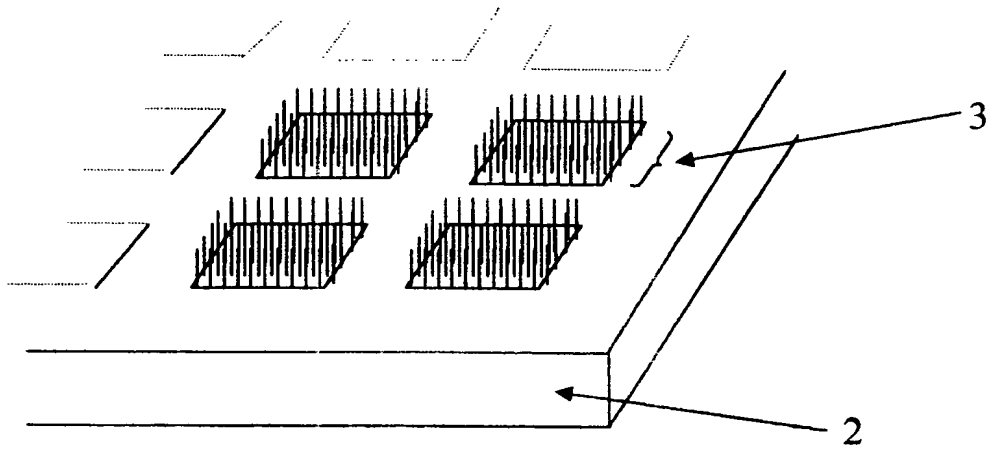
【図 1】



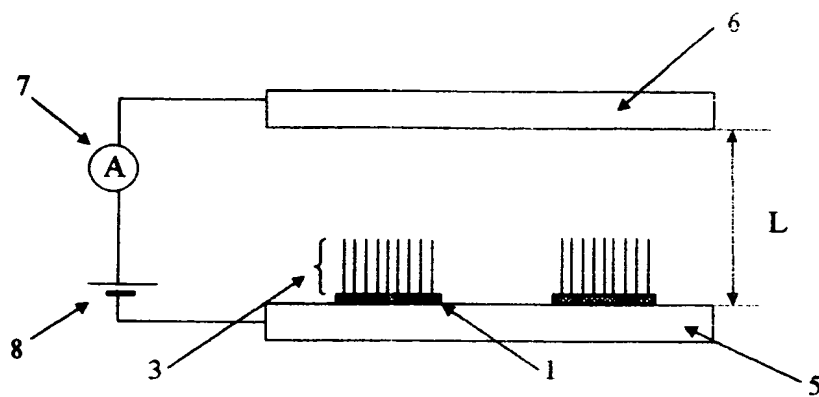
【図 2】



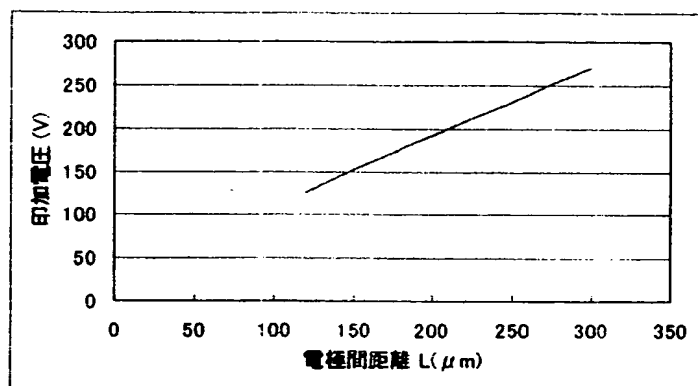
【図 3】



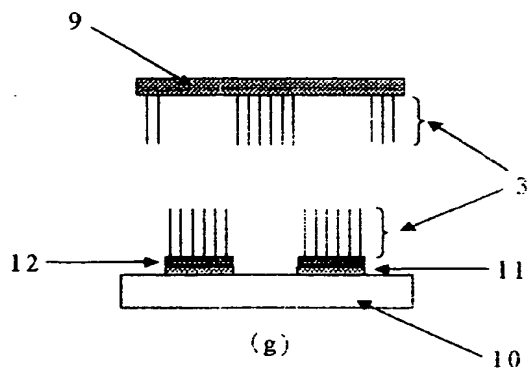
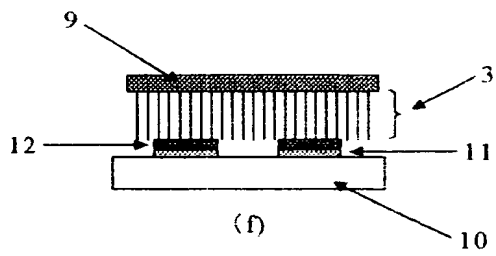
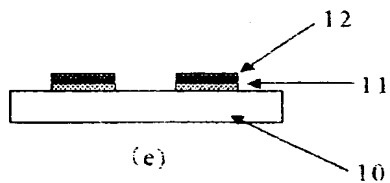
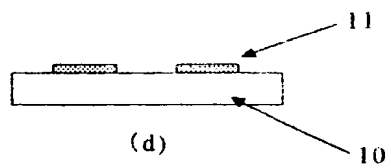
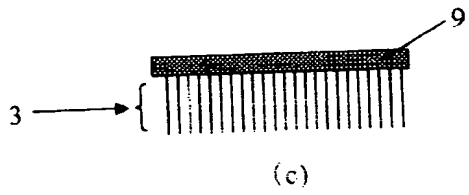
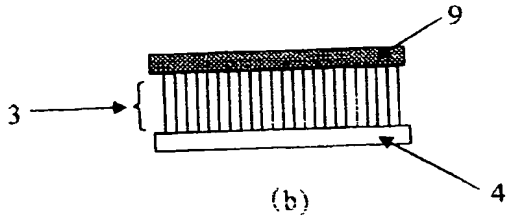
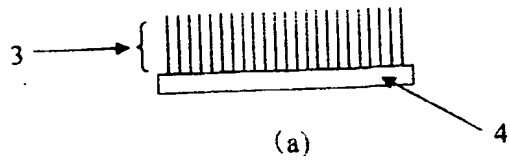
【図 4】



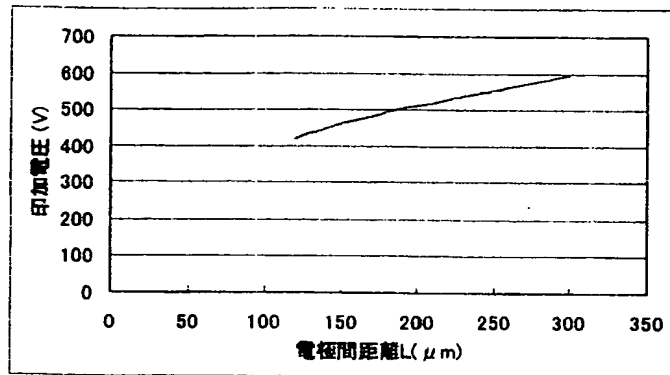
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配向性のあるカーボンナノチューブ膜のパターン形成を行うことができるとともに、低電圧で均一な電子放出を可能とする、電界放出型冷陰極の製造方法を提供する。

【解決手段】 導電層を形成した電極基板の導電層表面に導電性ペーストによりパターン形成し、一方、弱粘着性シートの表面上に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を作製し、配向性カーボンナノチューブ膜の表面と導電性ペーストの表面を接触させ、加熱し、冷却後、該導電性ペーストに接着した該配向性カーボンナノチューブ膜を弱粘着性シートから剥離することにより、電界放出型冷陰極を得る。

【選択図】 図 6

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 9 1 9 5
受付番号	5 0 3 0 0 3 0 9 6 8 8
書類名	特許願
担当官	森吉 美智枝 7 5 7 7
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月26日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 9 1 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社